

# EUROPEAN PATENT OFFICE

EP

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2003073330  
PUBLICATION DATE : 12-03-03

APPLICATION DATE : 06-06-02  
APPLICATION NUMBER : 2002165236

APPLICANT : WAKEJIMA IKUKO;

INVENTOR : KIJIMA ICHIRO;

INT.CL. : C07C 67/08 C07C 69/68 // C07B 61/00

TITLE : METHOD FOR PRODUCING LACTIC ACID ESTER

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a lactic acid ester with which the production cost is reduced by using a repetitively usable catalyst in a reaction for esterifying lactic acid.

SOLUTION: This method for producing the lactic acid ester comprises using one or more kinds selected from yttrium salts and lanthanum salts of trifluoromethanesulfonic acid as a catalyst and reacting the lactic acid with a 1-4C aliphatic alcohol while taking out produced water to the outside of the reactional system. A hydrocarbon capable of forming an azeotropic mixture with water without participating in the reaction can be made to exist as a solvent in the reactional system. A self-condensed lactic acid can be used in place of the lactic acid. In this case, operation to remove water is not required because water is not produced.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

**This Page Blank (uspto)**

EP

## CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of lactate which consists of making it react, taking out the water which uses one or more sorts chosen from the yttrium salt and lanthanum salt of trifluoro methansulfonic acid as a catalyst, and generates a lactic acid and the fatty alcohol of carbon numbers 1-4 out of the system of reaction.

[Claim 2] The manufacture approach of lactate according to claim 1 which consists of making the hydrocarbon which does not participate in said reaction and can carry out azeotropy to water at said system of reaction exist as a solvent.

[Claim 3] The manufacture approach of lactate which consists of using one or more sorts chosen from the yttrium salt and lanthanum salt of trifluoro methansulfonic acid as a catalyst, and making a self-condensation lactic acid and the fatty alcohol of carbon numbers 1-4 react.

[Translation done.]

**This Page Blank (uspto)**

## DETAILED DESCRIPTION

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of lactate.

[0002]

[Description of the Prior Art] For example, the boiling point is comparatively high, lactate is excellent in compatibility with water and many solvents, its solvent power over the synthetic resin of the others many which are the resists for semi-conductor manufacture etc. is high, and periodic duty is possible for it as a solvent. And it is known that the lactic acid which is a useful compound on industry and is the raw material can be industrially manufactured by both fermentation and the chemical reaction -- it is biodegradable, and there is also no irritating odor and safety can use it also as a food additive highly to a living body.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, as aforementioned, although lactate is the useful matter on industry, it is hard to use it by the reason for [ price- ] as cleaning agents, such as a solvent, especially a semi-conductor. In order to reduce the price of lactate, it is important to reduce the rate that the catalyst price used for an esterification reaction occupies to the cost price apart from reducing the price of the lactic acid which is a raw material.

[0004] This invention is [0005] aiming at offering the manufacture approach of the lactate which can aim at reduction of a manufacture price by aiming at use of the catalyst which it is made paying attention to the above problem, and can be repeatedly used for the esterification reaction of a lactic acid, and improvement in the rate of esterification of a lactic acid.

[Means for Solving the Problem] The manufacture approach of the lactate of this invention for attaining the above purpose uses one or more sorts chosen from the yttrium salt and lanthanum salt of trifluoro methansulfonic acid as a catalyst, and it is made to react, taking out the water which generates a lactic acid and the fatty alcohol of carbon numbers 1-4 out of the system of reaction.

[0006] When manufacturing ester from a lactic-acid monomer and fatty alcohol by the above-mentioned approach, there is a problem that the yield of a lifting and the specified substance falls [ some lactic acids ] self-condensation.

[0007] however, a self-condensation lactic acid as well as a lactic-acid monomer As a catalyst Yttrium salt of trifluoro methansulfonic acid (Y(TFS) 3) One or more sorts chosen from [it being called below yttrium triflate (Y(OTf) 3)] and a lanthanum salt (La3 (TFS)) [it is called below lanthanum triflate (La3 (OTf))] are used. It can be made to be able to react with fatty alcohol and can be made to convert into the lactate of fatty alcohol.

[0008] a self-condensation lactic acid -- both a chain-like condensate and an annular condensate -- although -- it exists, and all can react with fatty alcohol and can build lactate. In addition, since it has already esterified and there is no generation of water in manufacturing lactate from a self-condensation lactic acid, it is not necessary to use dehydration actuation and a dehydrating agent.

[0009] Trifluoro methansulfonic acid (HTFS) is strong acid (an equivalent for a sulfuric acid or a hydrochloric acid) expressed with molecular formula CF<sub>3</sub> SO<sub>3</sub> H.

[0010] Said catalyst used for this invention can be used repeatedly. Therefore, a catalyst unit price can reduce the price to unit lactate sharply by using it repeatedly in the present condition, although it is not cheap.

[0011] It can be made to react, although there is especially no limitation in the removal approach of the water generated by the esterification reaction, evaporating the water to generate and removing from the system of reaction. that is, it is made to react, evaporating the water which generates an esterification reaction in the state of ebullition under the condition in which said alcohol exists superfluously to the amount of theory, and adsorption treatment of the moisture is carried out with a dehydrating agent, and it cools after dehydrating said alcohol which evaporates with a steam, and liquefies, and the system of reaction is made to flow back -- things can be carried out.

[0012] The water produced by the reaction makes the alcohol and azeotropic mixture which are a reaction raw material except methyl alcohol. Therefore, if it is made to react, evaporating the water generated as mentioned above, alcohol will also evaporate and alcohol will also be lost from the

**This Page Blank (uspto)**

system of reaction. therefore, the case where it is necessary to use alcohol for an excess from the amount of theory, and is ethyl lactate manufacture -- 2 double mol grade use of the amount of theory -- if it carries out, sufficient quantity of alcohol can be made to exist in the system of reaction However, the value of instantiation of said excessive amount is not essential for this invention. It can consider as a smaller excessive amount according to a class, equipment, an operating condition, etc. of use alcohol.

[0013] Although it can be made to evaporate at temperature lower than the boiling point of water when the generated water makes raw material alcohol and azeotropic mixture, when not making water and azeotropic mixture like methyl alcohol, the hydrocarbon which does not participate in a reaction and can carry out azeotropy to water can be added as a solvent, the boiling point of the system of reaction can be lowered, and the removal effectiveness of water can be raised.

[0014] Not only when methyl alcohol is used for a means to add this hydrocarbon solvent It can apply, also when using the raw material alcohol which makes water and azeotropic mixture. As a hydrocarbon solvent which can be used, it is benzene, for example, Although a hexane, a heptane, toluene, etc. can be illustrated, this invention is not limited to these solvents.

[0015] Although there will be especially no limitation if said dehydrating agent does not give trouble to a reaction, a molecular sieve (synthetic FUTSU stone) can be mentioned, for example. Although it is as follows [ 5A ] as pore size of a desirable molecular sieve, this invention is not limited to this.

) [0016] Although the self-condensation lactic acid used for an esterification reaction incidentally uses a by-product in this invention, when it is necessary to compound a self-condensation lactic acid, it is desirable to carry out condensation in a solvent. As a solvent which can be used, aliphatic series system solvents, such as aromatic solvents, such as aromatic series of a high-boiling point or an aliphatic series system solvent, for example, toluene, and a xylene, and a polyether, can be used from a lactic acid.

[0017]

[Embodiment of the Invention] The gestalt of 1 operation of this invention is shown below, and this invention is explained concretely.

[0018] Since the esterification reaction of a lactic acid is a reaction which generates water, the conditions except water are required for it out of a system. Therefore, the easiest approach is making it react at the temperature (for alcohol other than methyl alcohol to make water and azeotropic mixture) to which water evaporates.

[0019] Although it is desirable to measure and manage whenever [ reaction liquid temperature ] industrially as reaction management Reaction management can be carried out by managing thermal temperature, observing the ebullition condition of reaction mixture in laboratory., It is desirable to make it react in laboratory, as temperature which advances the reaction which makes a lactic acid and ethanol react and makes lactate generate, if it guesses from the data about azeotropic mixture generally, a reaction rate becoming slow at less than 80 degrees C, keeping 80 degrees C or more desirable to the temperature of about 120-130 degrees C, and making water distill off. However, since the self-condensation of a lactic acid will happen and esterification will be checked if it exceeds 140 degrees C, as for thermal temperature, considering as the temperature which does not exceed this temperature is desirable.

[0020] Composition of a trifluoro methansulfonic acid salt was compounded by J.Less-Common Metals and the approach indicated by 94 [ 1983]285 - 295 pages. Since this sulfonate has the property which almost emits water of crystallization when it is heated at 200 degrees C or more, by the first-time esterification reaction, it is thought that it becomes the presentation which had water produced by the reaction also as what uses an anhydride as water of crystallization by repeat use.

[0021] Aus.J.Chem., and 1983 and 36 Maki A.H.White announced to 483-492 pages \*\* -- if it depends, the trifluoro methansulfonic acid salt which carried out evaporation to dryness and which was on the water bath, and was obtained will be presumed from considering as the compound with the presentation of [M(OH<sub>2</sub>)<sub>9</sub> 3 (TFS)] which the water molecule configurated. [ namely, ]

[0022] A catalyst can be used repeatedly. In that case, as long as there is no impurity into a raw material, the catalyst which remains after taking out a lactic acid can be used as it is, without washing.

[0023] An example is shown below and this invention is explained still more concretely.

This Page Blank (uspto)

[0024]

[Example] [Example 1] The Soxhlet extractor was used as a reactor and the esterification reaction of a laboratory scale was carried out. The lactic acid (10g, 0.11 mols) of 90.92% of purity, ethanol (40g) 0.87 mols and lanthanum triflate (La<sub>3</sub> (OTf)): It is a flask for Soxhlet extractors about 1/100 mol to a lactic acid. (capacity of 150ml) It puts in. After inserting the cylinder filter which added molecular-sieve 4A to the Soxhlet extraction section (dehydration section) at a rate of 20g to 10g of lactic acids as a dehydrating agent, Bubble tube type condensator for Soxhlet extractors (alcoholic reflux section) It attached and the flask was attached in the silicon oil bath.

[0025] made to react, maintaining thermal temperature at 130 degrees C, and making the alcohol which evaporated flow back with said condensator Reaction time was changed with 4, 6, 8, and 10 hours, respectively, and considered the relation between reaction time and yield.

[0026] After reaction termination, after distilling off a solvent under the reduced pressure by the aspirator (10 - 50mmHg) at a room temperature, vacuum distillation of the iron pot residue was carried out by 50 degrees C and 10mmHg, and an obtained distilled part was made into the purpose product. The components other than a catalyst with main vacuum distillation residue are self-condensation lactic acids.

[0027] The ethyl lactate in said distillation outflow part is gas chromatography. (internal-standard matter: benzene, rate-of-flow: 15 ml/min, column temperature: 120 degree C) The quantum was carried out and it asked for yield. The result is shown in Table 1 with the result of the example 2 explained below.

[Example 2] Yttrium triflate (Y(OTf) 3) was used as a catalyst, and also the esterification reaction was performed like the example 1, and the quantum of the ethyl lactate was carried out like the example 1. The result is shown in Table 1.

[0028]

[Table 1]

表1

| 実施例 | run | 触媒                   | 反応時間 | 収率  |
|-----|-----|----------------------|------|-----|
| 1   | 1   | La(OTf) <sub>3</sub> | 4 h  | 78% |
|     | 2   | "                    | 6 h  | 86% |
|     | 3   | "                    | 8 h  | 87% |
|     | 4   | "                    | 10 h | 86% |
| 2   | 1   | Y(OTf) <sub>3</sub>  | 4 h  | 83% |
|     | 2   | "                    | 6 h  | 86% |
|     | 3   | "                    | 8 h  | 85% |
|     | 4   | "                    | 10 h | 86% |

[0029] [Example 3] It is yttrium triflate (Y(OTf) 3) as a catalyst. And using lanthanum triflate (La<sub>3</sub> (OTf)), except having used with a carbon number of four or less fatty alcohol, the esterification reaction was performed like the example 1 and the quantum of lactic-acid isopropyl and the n-butyl lactate was carried out. The result is shown in Table 2.

[0030]

[Table 2]

**This Page Blank (uspto)**

表2

| ROH                 | 触媒                   | 条件         | エステル  | 収率  |
|---------------------|----------------------|------------|---|-----|
| <sup>110</sup> PrOH | La(OTf) <sub>3</sub> | 130°C, 6 h | CH <sub>3</sub> CH(OH)CO <sub>2</sub> Pr <sup>110</sup> | 87% |
| <sup>110</sup> PrOH | Y(OTf) <sub>3</sub>  | 130°C, 6 h | CH <sub>3</sub> CH(OH)CO <sub>2</sub> Pr <sup>110</sup> | 86% |
| <sup>n</sup> BuOH   | La(OTf) <sub>3</sub> | 130°C, 6 h | CH <sub>3</sub> CH(OH)CO <sub>2</sub> Bu <sup>n</sup>   | 94% |
| <sup>n</sup> BuOH   | Y(OTf) <sub>3</sub>  | 130°C, 6 h | CH <sub>3</sub> CH(OH)CO <sub>2</sub> Bu <sup>n</sup>   | 94% |

CH<sub>3</sub>CH(OH)CO<sub>2</sub>Pr<sup>110</sup> : 沸点 75~89°C / 12mmHg

CH<sub>3</sub>CH(OH)CO<sub>2</sub>Bu<sup>n</sup> : 沸点 83°C / 13°C (\* : mmHg ?)

[0031] [Examples 4 and 5] The outside which used yttrium triflate (Y(OTf) 3: example 4) and lanthanum triflate (La(OTf) 3 : example 5) as a catalyst, considered as reaction-time 6 hours, respectively, and repeated and used the same catalyst performed the reaction for a lactic acid and ethanol 5 times like examples 1' and 2, respectively, and examined the reusability of a catalyst. The result is shown in Table 3.

[0032]

[Table 3]

表3

| 繰り返し使用回数 | 収率 (%)                         |                                 |
|----------|--------------------------------|---------------------------------|
|          | Y(OTf) <sub>3</sub><br>(実施例 4) | La(OTf) <sub>3</sub><br>(実施例 5) |
| 1        | 97.0                           | 95.2                            |
| 2        | 97.6                           | 95.0                            |
| 3        | 95.8                           | 96.0                            |
| 4        | 97.7                           | 98.7                            |
| 5        | 96.9                           | 96.2                            |

Degradation of a catalyst was not accepted at all to five repeat reactions so that clearly from Table 3.

[0033] [Example 6] It considered as starch and protein as a carbohydrate, and fish meat was mixed so that a carbon:nitrogen ratio might be set to about 20:1, the hetero-lactic-acid bacteria after heat sterilization were added, lactic acid fermentation was maintained and carried out to about 40 degrees C for seven days, and a lactic acid and ethanol were obtained. In addition, carbon: The nitrogen ratio was measured by the gas chromatography.

[0034] ethyl lactate was compounded as being the same as that of an example 1 only for 6 hours however, reaction time -- except having used the lactic acid and ethanol which were obtained as mentioned above. The obtained result is run3 (Table 2) of an example 1. The same result was obtained and it checked that it was possible to produce ethyl lactate industrially from a kitchen garbage.

[Example 7]

(Adjustment of a self-condensation lactic acid) After it added toluene 30ml to 200ml round bottom flask to 15g of lactic-acid water solutions using the reactor which attached the reflux condenser 91% and 5 hours carried out dehydration condensation at 130 degrees C (thermal temperature), it was used as a raw material of an esterification reaction at this temperature by using as a self-condensation lactic acid (weight average molecular weight: 517) iron pot residue which distilled off the water which carried out the byproduction and was obtained in the evaporation component over 1 hour. GPC (gel permeation chromatography) analysis (column: ShodexGPCK-802, solvent:chloroform, temperature:30 degree C, rate-of-flow:1 ml/min) performed the quantum of the obtained self-condensation lactic acid.

14.1g (it converts into the amount of lactic acids, and is 0.2 mol) of self-condensation lactic acids, (Manufacture of ethyl lactate) Ethanol 80ml (it is 11.6 mol to a lactic acid) And common \*\*\* doubling flask which attached the reflux cooler for yttrium triflate (1/100 mol Y (OTf) : to a lactic

**This Page Blank (uspto)**

acid) (capacity of 200ml) It puts in. All over a silicon oil bath 90 thermal temperature, It was made to react under reflux for 10 hours. It is under aspirator reduced pressure after reaction termination and at a room temperature. (50 - 10mmHg) After distilling off a solvent, vacuum distillation of the iron pot residue was carried out by 50 degrees C and 10mmHg, and an obtained distilled part was made into the purpose product.

[0035] Yield was 88% when the quantum of the ethyl lactate in said distillation distillate part was carried out with gas chromatography (internal-reference matter: benzene, rate-of-flow:15 ml/min, column temperature:12 0 degree C). The result which reaction time and the number of mols of alcohol were changed, and also was made to react on the same conditions as said explanation is shown in Table 4.

[0036]

[Table 4]

表4

| 反応時間 (min) [h] | [E(OH)]/[acid] | エステルの収率 (%) |
|----------------|----------------|-------------|
| 120 [2]        | 8. 3           | 59          |
| 360 [6]        | 8. 3           | 72          |
| 480 [8]        | 8. 3           | 86          |
| 600 [10]       | 13. 9          | 84          |
| 600 [10]       | 5. 5           | 68          |

[0037] It was checked that the yield of ethyl lactate rises with the increment in the amount of the ethanol used, and, as for composition of the ethyl lactate from the self-condensation lactic acid under existence of an yttrium freight (Y(OTf) 3) catalyst, the reaction of the low mole ratio not more than it was also found by that 60% or more of yield is obtained although mol is considered to be optimum dose eight to 10 times in the amount of ethanol. Moreover, it was judged that it was desirable to consider as 10 hours from 8 hours as for reaction time.

[Example 8] 15g (it converts into the amount of lactic acids, and is 0.2 mol) of self-condensation lactic acids same with having used it in the example 7, Ethanol 107ml (it is 11.6 mol to a lactic acid) And common \*\*\*\* doubling flask which attached the reflux condenser for lanthanum triflate (1/100 mol La3 (OTf) : to a lactic acid) (capacity of 200ml) It puts in. It was made to react under reflux all over a silicon oil bath for 90 thermal temperature and 10 hours. It is under aspirator reduced pressure after reaction termination and at a room temperature. (50 - 10mmHg) After distilling off a solvent, vacuum distillation of the iron pot residue was carried out by 50 degrees C and 10mmHg, and an obtained distilled part was made into the purpose product.

[0038] the ethyl lactate in said distillation distillate part -- gas chromatography (internal reference matter: -- benzene --) The rate of flow: 15 ml/min, column temperature: The result of having carried out the quantum and having asked for yield by 12 0 degree C, Said reaction temperature of 90 degrees C and the yield of the ethyl lactate in reaction-time 10 hours are 83%, and are yttrium triflate (Y(OTf) 3). As compared with the result of the self-condensation used as a catalyst, a difference was hardly seen, but it was checked that high activity is shown in an esterification reaction.

[0039] The result and yttrium triflate (Y(OTf) 3) from the self-condensation object which used lanthanum triflate (La3 (OTf)) as a catalyst by the above It considered as the catalyst, and a difference was hardly seen as compared with the result from a self-condensation object, but it was checked that high activity is shown in an esterification reaction.

[0040] The above actuation is repeated 5 times and the result of having asked for change with the yield of the ethyl lactate to the repeat use count of a catalyst is shown in Table 5.

[0041]

[Table 5]

*This Page Blank (uspto)*

表5

| 繰り返し数 | 実施例7   |           | 実施例8    |           |
|-------|--------|-----------|---------|-----------|
|       | 使用触媒   | 収率<br>(%) | 使用触媒    | 収率<br>(%) |
| 1     | Y(TFS) | 86        | La(TFS) | 83        |
| 2     | Y(TFS) | 89        | La(TFS) | 86        |
| 3     | Y(TFS) | 85        | La(TFS) | 84        |
| 4     | Y(TFS) | 79        | La(TFS) | 87        |
| 5     | Y(TFS) | 87        | La(TFS) | 81        |

[0042] They are lanthanum triflate ( $\text{La}_3(\text{OTf})$ ) and yttrium triflate ( $\text{Y}(\text{OTf})_3$ ) so that I may be understood from Table 5. It turned out that the decline in the yield by use is repeatedly accepted in neither of the cases, but the economical efficiency in industrial operation can be secured. In addition, a catalyst is  $\text{Y}(\text{OTf})_3$ . Since analysis actuation was performed after experiment termination, the cause of depression of the yield in the case of being the count 4 of a repeat was not able to be studied.

[0043]

[Effect of the Invention] As explained above, since the manufacture approach of the lactate of this invention used the lanthanum salt or yttrium salt of trifluoro methansulfonic acid as a catalyst, it became possible to repeat and use a catalyst and it became possible to manufacture cheaply the lactate of with a carbon number of four or less fatty alcohol.

[0044] And since the same ester is obtained also from the self-condensation lactic acid which uses as a by-product and is generated using the same catalyst in case ester, such as ethyl lactate, is compounded, lactate is compoundable from a lactic acid with final very high yield.

[0045] If the approach by which a lactic acid and ethanol are especially efficiently obtained from a kitchen garbage is established, a catalyst is reusable, and garbage disposal can be provided with a new processing means while supply becomes possible from not needing catalyst-proof nature equipment industrially about ethyl lactate very cheaply.

---

[Translation done.]

**This Page Blank (uspto)**

EP

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-73330

(P2003-73330A)

(43)公開日 平成15年3月12日 (2003.3.12)

|                           |       |                        |                        |
|---------------------------|-------|------------------------|------------------------|
| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I                    | テマコード(参考)              |
| C 0 7 C 67/08<br>69/68    |       | C 0 7 C 67/08<br>69/68 | 4 H 0 0 6<br>4 H 0 3 9 |
| // C 0 7 B 61/00          | 3 0 0 | C 0 7 B 61/00          | 3 0 0                  |

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L (全6頁)

(21)出願番号 特願2002-165236(P2002-165236)

(22)出願日 平成14年6月6日(2002.6.6)

(31)優先権主張番号 特願2001-183845(P2001-183845)

(32)優先日 平成13年6月18日(2001.6.18)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成14年3月26日～  
29日 社団法人日本化学会開催の「日本化学会第81春季  
年会(2002)」において文書をもって発表

(71)出願人 501244015  
分島 郁子  
埼玉県さいたま市奈良町160-7

(72)発明者 分島 郁子  
東京都新宿区神楽坂1-3 東京理科大学  
内

(72)発明者 木島 一郎  
東京都新宿区神楽坂1-3 東京理科大学  
内

(74)代理人 100066865  
弁理士 小川 信一 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 乳酸エステルの製造方法

(57)【要約】

【課題】乳酸エステル化反応に繰り返し使用できる触媒を使用することで製造価格の低減を図った乳酸エステルの製造方法を提供する。

【解決手段】触媒としてトリフルオロメタンスルホン酸のイットリウム塩およびランタン塩から選ばれた1種以上を使用し、乳酸と炭素数1～4の脂肪族アルコールとを、生成する水を反応系外に取り出しながら反応させることからなり、更に前記反応系に、前記反応に関与せず、且つ水と共に沸しうる炭化水素を溶媒として存在させることができる。また、乳酸に代えて自己縮合乳酸を用いることができる。この場合は前記の水の生成がないので、水の除去操作は不要になる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】触媒としてトリフルオロメタンスルホン酸のイットリウム塩およびランタン塩から選ばれた1種以上を使用し、乳酸と炭素数1～4の脂肪族アルコールとを、生成する水を反応系外に取り出しながら反応させることからなる乳酸エステルの製造方法。

【請求項2】前記反応系に、前記反応に関与せず、且つ水と共に沸しうる炭化水素を溶媒として存在させることからなる請求項1記載の乳酸エステルの製造方法。

【請求項3】触媒としてトリフルオロメタンスルホン酸のイットリウム塩およびランタン塩から選ばれた1種以上を使用し、自己縮合乳酸と炭素数1～4の脂肪族アルコールとを反応させることからなる乳酸エステルの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、乳酸エステルの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】例えば乳酸エステルは比較的の沸点が高く、水および多くの溶剤との相溶性に優れ、半導体製造用レジストなどの他、多くの合成樹脂に対する溶解力が高く、溶剤として反復使用が可能で、しかも生物分解性があり、刺激臭も無く、生体に対して安全性が高く食品添加物としても使用できるなど、産業上有用な化合物であり、その原料である乳酸は、発酵、化学反応のいずれによっても工業的に製造可能であることは知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、乳酸エステルは前記のとおり産業上有用な物質であるが、価格的理由で溶剤、特に半導体などの洗浄剤として使用し難い。乳酸エステルの価格を低下させるには、原料である乳酸の価格を低下させることは別に、エステル化反応に使用する触媒価格が原価に占める割合を低下させることが重要である。

【0004】本発明は、以上の問題に着目してなされたものであり、乳酸のエステル化反応に繰り返し使用できる触媒の使用と、乳酸のエステル化率の向上を図ることにより製造価格の低減を図ることのできる乳酸エステルの製造方法を提供することを目的としている

## 【0005】

【課題を解決するための手段】以上の目的を達成するための本発明の乳酸エステルの製造方法は、触媒としてトリフルオロメタンスルホン酸のイットリウム塩およびランタン塩から選ばれた1種以上を使用し、乳酸と炭素数1～4の脂肪族アルコールとを、生成する水を反応系外に取り出しながら反応させるものである。

【0006】上記方法で乳酸単量体と脂肪族アルコールとからエステルを製造する場合、一部の乳酸が自己縮合

を起こし、目的物の収率が低下するという問題がある。

【0007】しかしながら、自己縮合乳酸も、乳酸単量体と同様に、触媒としてトリフルオロメタンスルホン酸のイットリウム塩( $Y(TFS)_3$ )〔以下イットリウムトリフレート( $Y(OTf)_3$ )という〕およびランタン塩( $La(TFS)_3$ )〔以下ランタントリフレート( $La(OTf)_3$ )という〕から選ばれた1種以上を使用し、脂肪族アルコールと反応させて脂肪族アルコールの乳酸エステルに転換させることができる。

【0008】自己縮合乳酸には、鎖状縮合物、環状縮合物のいずれもが存在し、いずれも脂肪族アルコールと反応して乳酸エステルを造ることができる。なお、自己縮合乳酸から乳酸エステルを製造する場合には、既にエステル化しているため水の生成がないので、脱水操作および脱水剤を使用する必要はない。

【0009】トリフルオロメタンスルホン酸(HTF-S)は分子式 $CF_3SO_3H$ で表される強酸(硫酸や塩酸相当)である。

【0010】本発明に使用する前記触媒は繰り返し使用することができる。したがって、触媒単価は現状では安価なものではないが、繰り返し使用することで、単位乳酸エステルに対する価格を大幅に低減させることができる。

【0011】エステル化反応で生成する水の除去方法には特に限定は無いが、生成する水を蒸発させて反応系から除去しながら反応させることができる。即ちエステル化反応を、前記アルコールが理論量に対して過剰に存在する条件下に、沸騰状態で生成する水を蒸発させながら反応させ、脱水剤により水分を吸着除去し、水蒸気と共に蒸発する前記アルコールを脱水後冷却して液化し、反応系に還流させることできる。

【0012】反応によって生じる水は、メチルアルコール以外は反応原料であるアルコールと共に沸混合物を作る。したがって、前記のように生成する水を蒸発させながら反応させるとアルコールも蒸発し、反応系からアルコールも失われる。したがってアルコールは理論量より過剰に使用する必要があり、乳酸エチル製造の場合は理論量の2倍モル程度使用すると十分な量のアルコールを反応系内に存在させることができる。但し、前記過剰量の例示の値は本発明にとって本質的でない。使用アルコールの種類、装置および操作条件などにより、より少ない過剰量とすることができる。

【0013】生成した水が原料アルコールと共に沸混合物を作る場合は、水の沸点より低い温度で蒸発させることができが、メチルアルコールのように水と共に沸混合物を作らない場合には、反応に関与せず、且つ水と共に沸しうる炭化水素を溶媒として添加して反応系の沸点を下げ、水の除去効率を向上させることができる。

【0014】この炭化水素溶媒を添加する手段は、メチルアルコールを使用する場合に限らず、水と共に沸混合物

を作る原料アルコールを使用する場合にも適用することができる。使用しうる炭化水素溶媒としては、例えばベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、トルエンなどを例示することができるが、本発明はこれらの溶媒に限定されない。

【0015】前記脱水剤は反応に支障を与えないものであれば特に限定はないが、例えばモレキュラーシーブ（合成フッ石）を挙げることができる。好ましいモレキュラーシーブの細孔径としては5 Å以下のものであるが、本発明はこれに限定されない。

【0016】因みに、本発明において、エステル化反応に使用する自己縮合乳酸は副生物を使用するものであるが、自己縮合乳酸を合成する必要があるときは溶剤中で縮合させることができが好ましい。使用しうる溶剤としては、乳酸より高沸点の芳香族または脂肪族系溶剤、例えばトルエン、キシレンなどの芳香族系溶剤、ポリエーテルなどの脂肪族系溶剤を使用することができる。

#### 【0017】

【発明の実施の形態】以下本発明の一実施の形態を示して本発明を具体的に説明する。

【0018】乳酸のエステル化反応は水を生成する反応であるから、水を系外に除く条件が必要である。そのため最も容易な方法は、水が蒸発する温度（メチルアルコール以外のアルコールは水と共に沸混合物を作る）で反応させることである。

【0019】反応管理としては工業的には反応液温度を測定して管理することが好ましいが、実験室的には反応液の沸騰状態を観察しながら熱媒温度を管理することで反応管理をすることができる。実験室的には一般的に言って、共沸混合物に関するデータから推測すると、乳酸とエタノールとを反応させて乳酸エチルを生成させる反応を進行させる温度としては、80°C未満では反応速度が遅くなり、80°C以上、好ましくは120~130°C程度の温度に保ち、水を留去させながら反応させることができが好ましい。但し140°Cを超えると乳酸の自己縮合が起こりエステル化が阻害されるので、熱媒温度はこの温度を超えない温度とすることが好ましい。

【0020】トリフルオロメタンスルホン酸塩の合成はJ. Less-Common Metals, 94巻 [1983] 285~295ページに記載されている方法で合成した。同スルホン酸塩は200°C以上に加熱すると殆ど結晶水を放出する性質があるので、初回のエステル化反応では無水物を使用するものとしても、繰り返し使用により、反応により生じる水を結晶水として持った組成となるものと考えられる。

【0021】即ち、Aus.J.Chem., 1983, 36巻 483~492ページに発表したA.H.Whiteらによると、水浴上で蒸発乾固して得たトリフルオロメタンスルホン酸塩は水分子が配位した $[M(OH_2)_9(TFS)_3]$ の組成を持った化合物としていることから推定される。

【0022】触媒は繰り返し使用することができる。そ

の場合、原料中に夾雜物が無い限り、乳酸を取り出したのちに残留する触媒は洗わずにそのまま使用することができる。

【0023】以下実施例を示して本発明を更に具体的に説明する。

#### 【0024】

【実施例】【実施例1】反応器としてソックスレー抽出器を使用し、実験室規模のエステル化反応を実施した。純度90.92%の乳酸(10g, 0.11mol)、エタノール(40g, 0.87mol)およびランタントリフレート(La(OTf)<sub>3</sub>)：乳酸に対して1/100molをソックスレー抽出器用フラスコ(容量150ml)に入れ、ソックスレー抽出部(脱水部)に、脱水剤としてモレキュラーシーブ4Åを乳酸10gに対し20gの割合で加えた円筒フィルターを挿入したのち、ソックスレー抽出器用球管式冷却器(アルコール還流部)を取り付け、フラスコをシリコンオイルバスに取り付けた。

【0025】熱媒温度を130°Cに維持し、蒸発したアルコールを前記冷却器により還流させながら反応させた。反応時間は、それぞれ4, 6, 8および10時間と変化させ、反応時間と収率との関係を検討した。

【0026】反応終了後、室温でアスピレータによる減圧下(10~50mmHg)で溶媒を留去したのち、釜残渣を50°C、10mmHgで減圧蒸留し、得られた留出分を目的生成物とした。減圧蒸留残渣は、触媒以外の主な成分は自己縮合乳酸である。

【0027】前記蒸留流出分中の乳酸エチルはガスクロマトグラフィー(内部標準物質：ベンゼン、流速：1.5ml/min、カラム温度：120°C)によって定量し、収率を求めた。その結果を以下に説明する実施例2の結果と共に表1に示す。

【実施例2】触媒としてイットリウムトリフレート(Y(OTf)<sub>3</sub>)を使用した他は実施例1と同様にしてエステル化反応を行い、実施例1と同様にして乳酸エチルを定量した。その結果を表1に示す。

#### 【0028】

#### 【表1】

表1

| 実施例 | run | 触媒                   | 反応時間 | 収率  |
|-----|-----|----------------------|------|-----|
| 1   | 1   | La(OTf) <sub>3</sub> | 4 h  | 78% |
|     | 2   | "                    | 6 h  | 86% |
|     | 3   | "                    | 8 h  | 87% |
|     | 4   | "                    | 10 h | 86% |
| 2   | 1   | Y(OTf) <sub>3</sub>  | 4 h  | 83% |
|     | 2   | "                    | 6 h  | 86% |
|     | 3   | "                    | 8 h  | 85% |
|     | 4   | "                    | 10 h | 86% |

表2

| ROH                 | 触媒                   | 条件         | エステル  | 収率  |
|---------------------|----------------------|------------|---|-----|
| <sup>140</sup> PrOH | La(OTf) <sub>3</sub> | 130°C, 6 h | CH <sub>3</sub> CH(OH)CO <sub>2</sub> Pr <sup>140</sup> | 87% |
| <sup>130</sup> PrOH | Y(OTf) <sub>3</sub>  | 130°C, 6 h | CH <sub>3</sub> CH(OH)CO <sub>2</sub> Pr <sup>130</sup> | 86% |
| *BuOH               | La(OTf) <sub>3</sub> | 130°C, 6 h | CH <sub>3</sub> CH(OH)CO <sub>2</sub> Bu*               | 94% |
| *BuOH               | Y(OTf) <sub>3</sub>  | 130°C, 6 h | CH <sub>3</sub> CH(OH)CO <sub>2</sub> Bu*               | 94% |

CH3CH(OH)CO2Pr140 : 沸点 75~89°C / 12 mmHgCH3CH(OH)CO2Bu\* : 沸点 83°C / 13°C (\* : mmHg ?)

【0031】〔実施例4、5〕触媒としてイットリウムトリフレート(Y(OTf)<sub>3</sub>: 実施例4) およびランタントリフレート(La(OTf)<sub>3</sub>: 実施例5) を使用し、それぞれ反応時間6時間とし、同じ触媒を繰り返し使用した外は、それぞれ実施例1、2と同様にして乳酸とエタノールとを5回反応を行い、触媒の再利用性を検討した。その結果を表3に示す。

## 【0032】

## 【表3】

表3

| 繰り返し使用回数 | 収率 (%)                        |                                |
|----------|-------------------------------|--------------------------------|
|          | Y(OTf) <sub>3</sub><br>(実施例4) | La(OTf) <sub>3</sub><br>(実施例5) |
| 1        | 97.0                          | 95.2                           |
| 2        | 97.6                          | 95.0                           |
| 3        | 95.8                          | 96.0                           |
| 4        | 97.7                          | 98.7                           |
| 5        | 96.9                          | 96.2                           |

表3から明らかなように5回の繰り返し反応に対して触媒の劣化は全く認められなかった。

【0033】〔実施例6〕炭水化物としてデンプンと蛋白質として魚肉とを炭素:窒素比がほぼ20:1となるように混合し、加熱殺菌後ヘテロ乳酸菌を加え、7日間ほぼ40°Cに保ち乳酸発酵させ、乳酸およびエタノールを得た。なお炭素:窒素比はガスクロマトグラフィによ

【0029】〔実施例3〕触媒としてイットリウムトリフレート(Y(OTf)<sub>3</sub>) およびランタントリフレート(La(OTf)<sub>3</sub>) を用い、炭素数4以下の脂肪族アルコールを使用した以外は、実施例1と同様にしてエステル化反応を行い、乳酸イソプロピルおよび乳酸n-ブチルを定量した。その結果を表2に示す。

## 【0030】

## 【表2】

り測定した。

【0034】以上のようにして得た乳酸とエタノールとを使用した以外は実施例1と同様（但し反応時間は6時間のみ）として乳酸エチルを合成した。得られた結果は実施例1のrun3（表2）と同様の結果が得られ、生ゴミから乳酸エチルを工業的に生産することが可能であることを確認した。

## 〔実施例7〕

（自己縮合乳酸の調整）200m1丸底フラスコに還流冷却器を取り付けた反応器を用い、91%乳酸水溶液15gに対してトルエン30m1を加え、5時間の間130°C（熱媒温度）で脱水縮合させたのち、副生した水を同温度で1時間掛けて蒸発成分を留去し、得られた釜残渣を自己縮合乳酸（重量平均分子量：517）としてエステル化反応の原料として使用した。得られた自己縮合乳酸の定量は、GPC（ゲル浸透クロマトグラフィ）分析（カラム：Shodex GPC K-802、溶媒：クロロフォルム、温度：30°C、流速：1ml/min）によって行った。

（乳酸エチルの製造）自己縮合乳酸14.1g（乳酸量に換算して0.2mol）、エタノール80m1（乳酸に対して11.6mol）およびイットリウムトリフレート(Y(OTf))：乳酸に対して1/100mol)を還流冷却機を取り付けた共通磨り合わせフラスコ（容量200m1）に入れ、シリコンオイルバス中で熱媒温度90度、10時間、還流下で反応させた。反応終了後、室温でアスピレータ減圧下（50~10mmHg）で溶媒を

留去したのち、釜残渣を50°C、10mmHgで減圧蒸留し、得られた留出分を目的生成物とした。

【0035】前記蒸留留出分中の乳酸エチルをガスクロマトグラフィー(内部基準物質: ベンゼン、流速: 15mL/min、カラム温度: 120°C)によって定量し

たところ、収率が88%であった。反応時間およびアルコールのモル数を変えた他は前記説明と同様の条件で反応させた結果を表4に示す。

【0036】

【表4】

表4

| 反応時間 (min) [h] | [EtOH]/[acid] | エステルの収率 (%) |
|----------------|---------------|-------------|
| 120 [2]        | 8.3           | 59          |
| 360 [6]        | 8.3           | 72          |
| 480 [8]        | 8.3           | 86          |
| 600 [10]       | 13.9          | 84          |
| 600 [10]       | 5.5           | 68          |

【0037】イットリウムフレート( $Y(OTf)_3$ )触媒の存在下での自己縮合乳酸からの乳酸エチルの合成は、エタノールの使用量の増加と共に乳酸エチルの収率が上昇することが確認され、エタノール量を8~10倍molが適量であると考えられるが、それ以下の低いモル比の反応でも60%以上の収率が得られることが分かった。また反応時間は8時間から10時間とすることが望ましいと判断された。

【実施例8】実施例7で使用したと同様の自己縮合乳酸15g(乳酸量に換算して0.2mol)、エタノール107mL(乳酸に対して11.6mol)およびランタントリフレート( $La(OTf)_3$ : 乳酸に対して1/100mol)を還流冷却器を取り付けた共通磨り合わせフラスコ(容量200mL)に入れ、シリコンオイルバス中で熱媒温度90度、10時間、還流下で反応させた。反応終了後、室温でアスピレータ減圧下(50~10mmHg)で溶媒を留去したのち、釜残渣を50°C、10mmHgで減圧蒸留し、得られた留出分を目的生成物とした。

表5

| 繰り返し数 | 実施例7       |        | 実施例8        |        |
|-------|------------|--------|-------------|--------|
|       | 使用触媒       | 収率 (%) | 使用触媒        | 収率 (%) |
| 1     | $Y(TFS)_3$ | 86     | $La(TFS)_3$ | 83     |
| 2     | $Y(TFS)_3$ | 89     | $La(TFS)_3$ | 86     |
| 3     | $Y(TFS)_3$ | 85     | $La(TFS)_3$ | 84     |
| 4     | $Y(TFS)_3$ | 79     | $La(TFS)_3$ | 87     |
| 5     | $Y(TFS)_3$ | 87     | $La(TFS)_3$ | 81     |

【0042】表5から理解されるように、ランタントリフレート( $La(OTf)_3$ )およびイットリウムトリフレート( $Y(OTf)_3$ )のいずれの場合にも繰り返し使用による収率の低下は認められず、工業的実施の場合の経済性が確保できることが分かった。なお触媒が $Y(OTf)_3$ の繰り返し回数4の場合の収率の落ち込み原因是、分析操作を

【0038】前記蒸留留出分中の乳酸エチルはガスクロマトグラフィー(内部基準物質: ベンゼン、流速: 15mL/min、カラム温度: 120°C)によって定量し収率を求めたその結果、前記反応温度90°C、反応時間10時間における乳酸エチルの収率は83%であり、イットリウムトリフレート( $Y(OTf)_3$ )を触媒として使用した自己縮合の結果と比較して殆ど差が見られず、エステル化反応において高い活性を示すことが確認された。

【0039】以上によりランタントリフレート( $La(OTf)_3$ )を触媒として使用した自己縮合物からの結果とイットリウムトリフレート( $Y(OTf)_3$ )を触媒として自己縮合物からの結果と比較して殆ど差が見られず、エステル化反応において高い活性を示すことが確認された。

【0040】以上の操作を5回繰り返し、触媒の繰り返し使用回数に対する乳酸エチルの収率との変化を求めた結果を表5に示す。

【0041】

【表5】

実験終了後に行ったため究明できなかった。

【0043】

【発明の効果】以上説明したように本発明の乳酸エチルの製造方法は、触媒としてトリフルオロメタンスルボン酸のランタン塩またはイットリウム塩を使用したので、触媒を繰り返し使用することが可能になり、炭素数

4以下の脂肪族アルコールの乳酸エステルを安価に製造することが可能になった。

【0044】しかも乳酸エチルなどのエステルを合成する際に副生物とし生成する自己縮合乳酸からも同じ触媒を使用して同じエステルが得られるので、最終的に極めて高い収率で乳酸から乳酸エステルを合成することがで

きる。

【0045】特に生ゴミから効率よく乳酸とエタノールが得られる方法が確立すると、触媒が再利用でき、耐触媒性装置を必要としないことから、極めて安価に乳酸エチルを工業的に供給可能となると共に、生ゴミ処理に新たな処理手段を提供することができる。

---

フロントページの続き

F ターム(参考) 4H006 AA02 AC48 BA08 BA36 BA71  
BB14 BN10 KA06  
4H039 CA66 CD30

)

)